

**Die Reaktion zwischen
Wasserstoff und Stickoxydul
an Gold-Platin-Legierungen**

Von Hubert Kneser



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555227_0074

Die Reaktion zwischen
Wasserstoff und Stickoxydul
an Gold-Platin-Legierungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von Hubert Kneser aus Greifswald

Oktober 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1958

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1957 bis Juli 1958 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

In stets zunehmender Verehrung danke ich meinem Lehrer
Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab
für seine Leitung und die immer bereite und gerne gegebene Anregung und Hilfe bei der Durchführung der Arbeit.

Dem Verband der Chemischen Industrie bin ich für die Zuwendung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Die Firma W. C. Heraeus GmbH. Hanau stellte in großzügiger Weise die Legierungsproben zur Verfügung.

Inhaltsverzeichnis.

1.	Einleitung	1
2.	Meßmethode und Auswertung	2
3.	Ergebnisse	5
3.1.	Messungen an Gold	5
3.2.	" " 20Pt/80Au	10
3.3.	" " 95Pt/ 5Au	12
3.4.	" " Platin	18
4.	Der Reaktionsmechanismus	24
4.1.	" " an Gold	25
4.2.	" " an 20Pt/80Au	26
4.3.	" " an 95Pt/ 5Au	27
4.4.	" " an Platin	28
4.5.	Allgemeines zum Reaktionsmechanismus	29
5.	Diskussion	31
5.1.	Aktivität und Bandstruktur	31
5.2.	Ältere Arbeiten	34
6.	Zusammenfassung	35
	Literaturverzeichnis	36

1. Einleitung.

In jüngster Zeit ist nach der homogen-katalytischen Forschung auch die heterogen-katalytische aus dem Stadium überwiegender Empirie herausgetreten, besonders seit Zusammenhänge zwischen der elektronischen Bandstruktur der Festkörper und ihren katalytischen Eigenschaften aufgedeckt wurden (1). Dies gelang an Katalysatoren, deren elektronische Struktur unter Beibehaltung der übrigen Grundeigenschaften, besonders des Gittertyps und der Gitterkonstante, verändert werden konnte. Für solche Versuche sind vor allem Halbleiter geeignet, die durch geringfügige Dotierung von p- auf n-Leitung umgestimmt werden können, sowie Legierungen verwandter Metalle mit verschiedener Elektronenkonzentration. Diese Untersuchungen galt es weiterzuführen.

Die Wahl fiel auf die Reaktion



weil die reagierenden Stoffe in ihrem katalytischen Verhalten gut bekannt sind - H_2 als Elektronendonator wird besonders von Stoffen mit Elektronenlücken, N_2O als Akzeptor von solchen mit hoher Elektronenkonzentration adsorbiert - und weil die Reaktion wegen ihres eindeutigen Verlaufes klare Ergebnisse versprach. Als Katalysatoren wurden Platin und Gold mit ihren Legierungen gewählt, zwei im Periodensystem benachbarte Metalle mit gleichem Gittertyp und fast gleicher Gitterkonstante aber sehr verschiedener elektronischer Struktur: Platin hat im d-Band Lücken, während beim Gold die Fermi-Kante soweit gehoben ist, daß das d-Band gefüllt ist; die Legierungen würden Zwischenzustände einnehmen. Da die beiden Metalle sehr edel sind, war anzunehmen, daß keine Schwierigkeiten durch Oxydation des Katalysators eintreten. Schließlich war die Reaktion zwischen NH_3 und N_2O bereits an diesen Metallen untersucht (2), so daß die Ergebnisse verglichen werden konnten. Außerdem erschien es wünschenswert, die vorliegenden, teilweise recht cursorischen und einander widersprechenden Untersuchungen über die Reaktion an den reinen Komponenten (3 - 6) zu überprüfen.

2. Messmethode und Auswertung.

Die Kinetik der Reaktion (A) wurde in einer gewöhnlichen statischen Apparatur, die bei Kalhammer (2) genau beschrieben ist, quecksilbermanometrisch gemessen. Das gegenüber (2) veränderte Reaktionsgefäß zeigt Abb. 1.

Will man Reaktion (A) manometrisch messen, so muß das entstandene Wasser aus der Gasphase entfernt werden. Wir wählten zu diesem Zweck die Außenkühlung mit Methanol-Trockeneis, da Spuren von Trockenmitteldämpfen, besonders von P_2O_5 , oft die Katalysatoren unkontrollierbar beeinflussen und vergiften, während die tiefgekühlte Außenwand eher Katalysatorgifte festhält. Es zeigte sich auch, daß keine meßbaren Mengen Stickoxydul mitkondensiert werden, wenn man nach je zehn Versuchen das entstandene Wasser bei Zimmertemperatur abpumpt.

Der Draht wurde elektrisch geheizt und diente gleichzeitig - in einer Brückenschaltung - als Widerstandsthermometer. Die Temperatur konnte auf $\pm 1^\circ C$ konstant gehalten werden.

Die senkrechte Anordnung des Drahtes war nötig, damit das Reaktionsgefäß in das Kältebad eingebracht werden konnte.

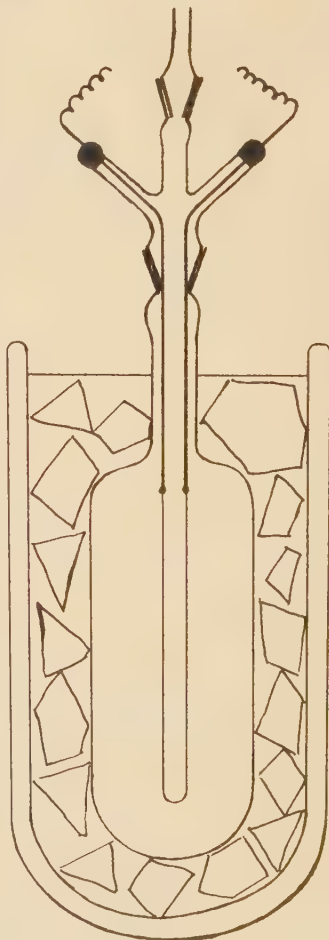


Abb. 1.

Sie hat den Nachteil, daß die Temperatur des Drahtes wegen der Gaskonvektion nicht ganz gleichmäßig ist. Auch traten bei Gesamtdrücken über 200 Torr periodische Druck- und Temperaturschwankungen auf. Unterhalb dieser Grenze konnte gut und reproduzierbar gemessen werden. Die Ablesegenauigkeit betrug $\pm 0,1$ Torr.

Die Temperatureichung erfolgte wegen der Temperaturinhomogenität auf dem Draht mit Schmelzperlen aus Kaliumdichromat (393°C), Kaliumjodid (682°C) und Kaliumsulfat (884°C), die im Bereich der höchsten Drahttemperatur angebracht wurden. Die Unsicherheit im gemessenen Wert des Drahtwiderstandes beim Schmelzpunkt der Perlen entsprach $\pm 5^{\circ}\text{C}$, bei Kaliumsulfat $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Die Widerstand-Temperaturkurven wurden graphisch interpoliert. Da bei der ungleichmässigen Drahttemperatur keine sehr genauen Werte der Aktivierungsenergien erhalten werden können, wurde auf eine exaktere Auswertung verzichtet. Beim Gold mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und daher besonders großen Temperaturinhomogenität wurde die Aktivierungsenergie überhaupt nicht bestimmt. Wie sich später herausstellte, wäre dies auch wertlos gewesen (s. 4.3.). Die gemessenen Aktivierungsenergien stellen also keine sehr genauen Werte dar, doch sind sie untereinander gut zu vergleichen. Die eine vorhandene Literaturangabe stimmt überdies mit unserem Wert überein.

Da im Bereich der Mischungslücke wegen Phasenumwandlungen die Temperatur keine eindeutige Funktion des Widerstandes ist und daher nicht genau gemessen werden kann, wurden außer den reinen Metallen nur die beiden Grenzlegierungen der Mischungslücke untersucht (95Pt/5Au und 20Pt/80Au). Die Drähte waren röntgenographisch einphasig.

Die Drähte hatten einen Durchmesser von 0,1 mm und eine Gesamtlänge von 25 cm, von denen etwa 15 cm auf voller Reaktionstemperatur waren. Die Reaktionsoberfläche betrug also $0,5 \text{ cm}^2$, das Reaktionsvolumen war 650 cm^3 .

Verzögerung durch Diffusion trat nur bei wenigen, sehr schnellen Reaktionen gegen Ende auf. Sie ist dann leicht zu erkennen und zu eliminieren.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde der gemessene Druck gegen die Zeit aufgetragen, durch diese Punkte eine Kurve gezogen, die stets innerhalb eines Bereichs von $\pm 0,2$ Torr um die Messpunkte verlief. Dann wurde die Steigung graphisch ermittelt.

Die Reaktion lief fast immer bis zum Endpunkt. Dies hat gegenüber der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten große Vorteile: Die Oberflächenverhältnisse am Katalysator sind während eines Versuchs, der zwei Zehnerpotenzen eines Partialdrucks gut messbar überstreichen kann, kaum Schwankungen unterworfen, während oft bei aufeinanderfolgenden Versuchen beträchtliche Änderungen der Reaktionskonstanten auftreten, die den Vergleich von Anfangsgeschwindigkeiten unsicher machen. Außerdem erhält man den Absolutdruck der Unterschußkomponente wesentlich genauer als beim Gaseinlaß, was vor allem bei kleinen Drucken wichtig ist. Drittens hat man bei jedem Versuch eine Kontrolle, ob der Druckabfall genau der Gleichung (A) entspricht. Es wurden nie Abweichungen von diesem Reaktionsweg festgestellt.

Zugabe von Stickstoff oder Argon hatte keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

3. Ergebnisse.

3.1. Messungen an Gold.

Die Messungen an reinem Gold konnten nur unter N_2O -Überschuß durchgeführt werden, da wegen der geringen Gesamtaktivität des Goldes bei hohen Temperaturen (etwa $700^\circ C$) gearbeitet werden mußte, in diesem Bereich Gold aber anscheinend einen mit steigender Temperatur sehr stark fallenden Akkommodationskoeffizienten für Wasserstoff hat. Es bilden sich in Wasserstoffatmosphäre leicht instabile Temperaturbäuche auf dem Draht aus, was regelmäßig zum Durchbrennen des Drahtes führt. Dies rührt daher, daß bei konstantem Heizstrom die Wärmeerzeugung dem Widerstand und damit der Temperatur proportional ist, während von einer gewissen Temperatur an die Wärmeableitung durch den Wasserstoff offensichtlich wegen des stark fallenden Akkommodationskoeffizienten schwächer wächst. Dieser Effekt wurde durch die Anwesenheit eines größeren Stickoxydulüberschusses überdeckt, da das N_2O mit seinem größeren und nicht so stark fallenden Koeffizienten die Wärmeübertragung vom Metall auf die Gasphase übernimmt. Trotzdem verliefen die Meßkurven immer etwas unruhig. Auch Stickstoff und Argon wirkten ähnlich wie N_2O , aber viel schwächer. Sie konnten nicht zur Kompensation eines größeren Wasserstoffpartialdruckes benutzt werden, da dann die oben erwähnte Grenze von 200 Torr überschritten worden wäre. Bei kleinem N_2O - und H_2 -Druck war aber die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß ausführliche Messungen unmöglich waren. Einige Versuche in diesem Gebiet zeigen jedoch eine erste Ordnung nach N_2O an:

$$v = - \frac{d[N_2O]}{dt} \approx A[N_2O] \quad . \quad (B)$$

Die Messungen unter N_2O -Überschuß ergaben parabelförmigen Druckabfall mit deutlichem Endpunkt. Als Beispiel zeigen Abb. 2 - 5 die Auswertung eines Versuchs (Nr. 5). In Abb. 2 sind die Meßwerte, $[H_2]$ gegen t , aufgetragen. Die

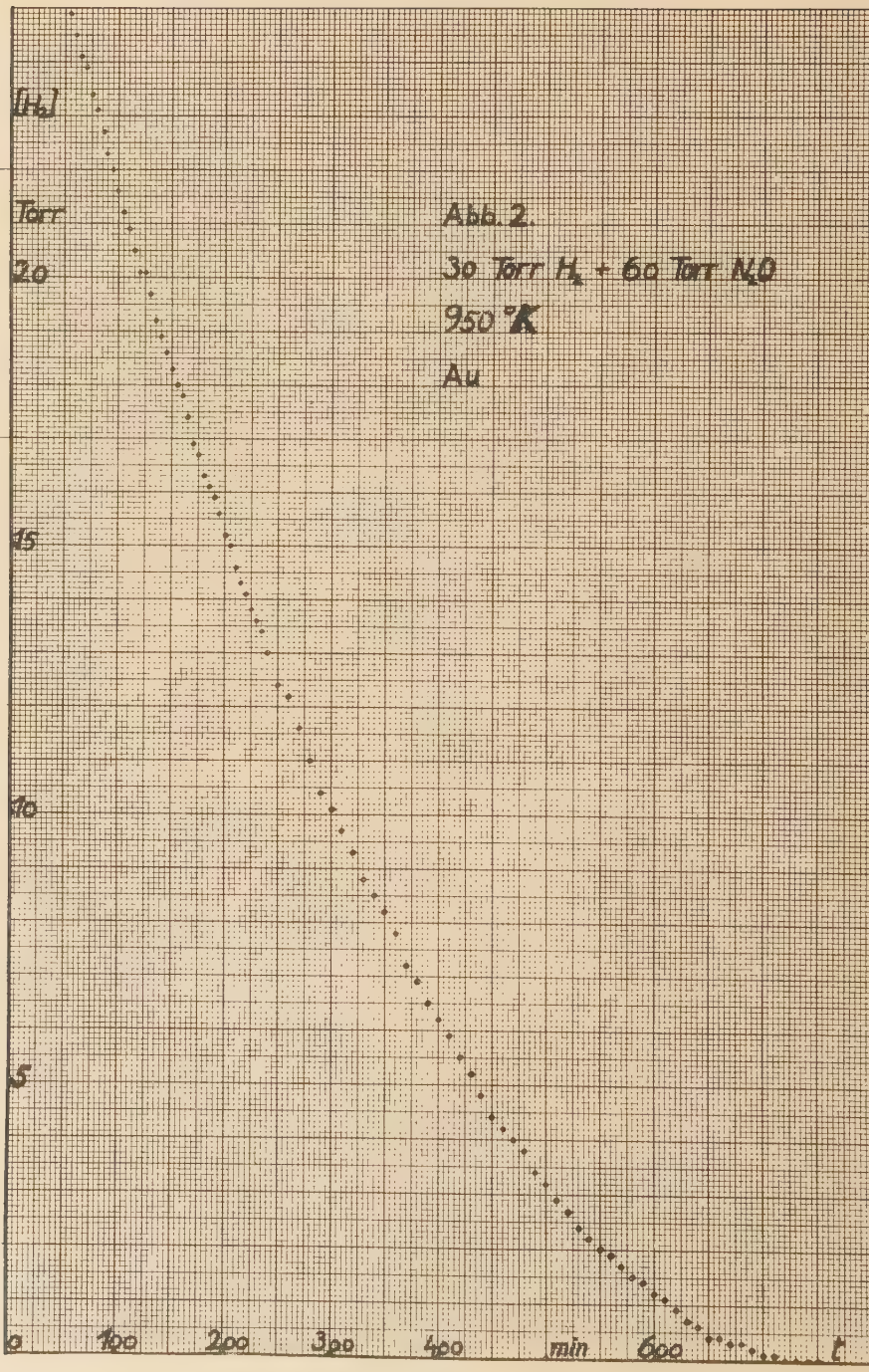
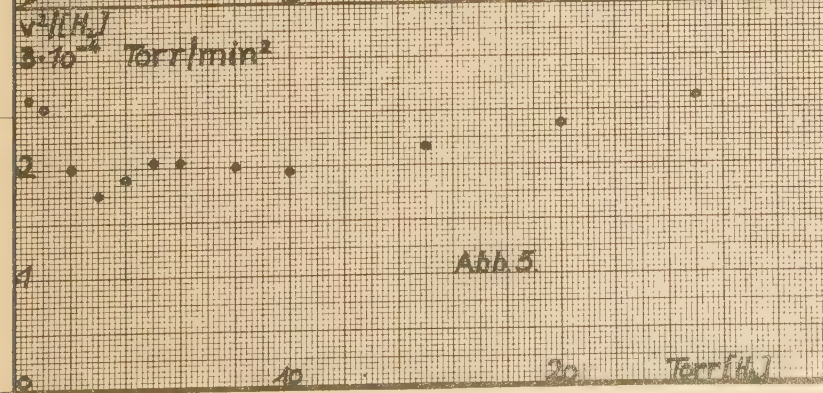
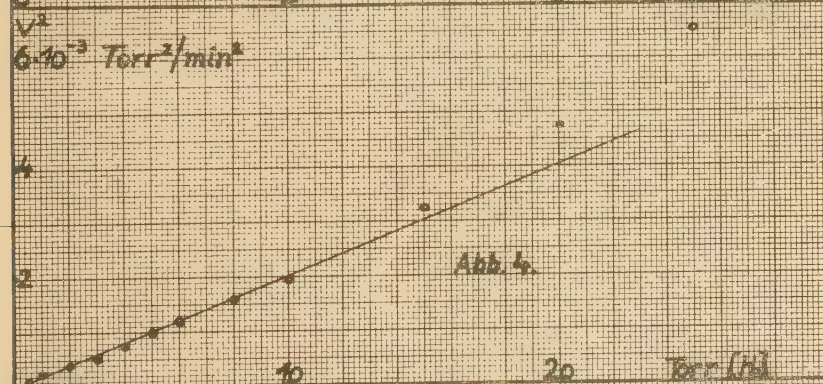
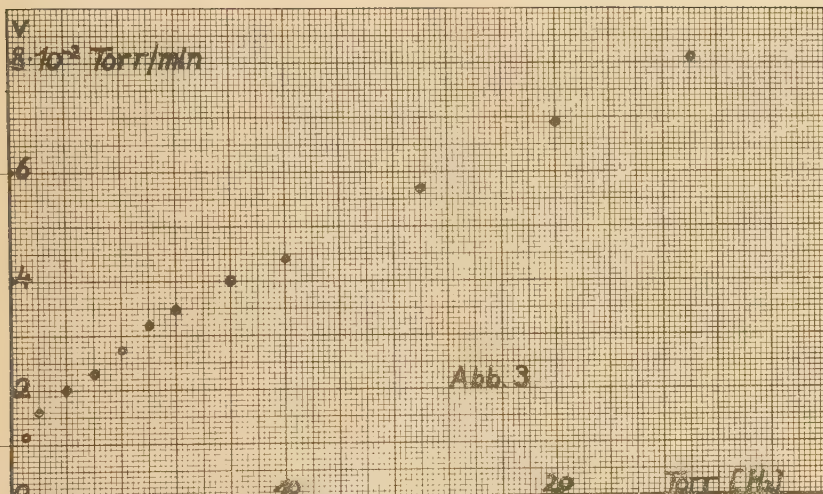


Abb. 2.

30 Torr H_2 + 60 Torr N_2O

950 °K

Au



hieraus abgelesenen Reaktionsgeschwindigkeiten v zeigt Abb. 3 gegen $[H_2]$. Man ersieht daraus eine etwa halbe Ordnung nach Wasserstoff, d.h. v^2 gegen $[H_2]$ aufgetragen (Abb. 4) ergibt eine Gerade durch den Ursprung, und $v^2[H_2]^{-1}$ (Abb. 5) ist ungefähr konstant. Die so ermittelten $v^2[H_2]^{-1}$ -Werte aus elf Versuchen liegen, gegen $[N_2O]$ aufgetragen, um eine Gerade durch den Ursprung (Abb. 6, die Zahlen sind die Versuchsnummern). Die beträchtlichen aber unsystematischen Abweichungen waren trotz vielen Versuchen nicht zu beseitigen. Es gilt also etwa

$$v = - \frac{d[N_2O]}{dt} = A[H_2]^{1/2}[N_2O]^{1/2} \quad . \quad (C)$$

Unter Einbeziehung der obigen Versuche (B) läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert darstellen als

$$v = - \frac{d[N_2O]}{dt} = A[N_2O] \left(\frac{[H_2]}{B[H_2] + C[N_2O]} \right)^{1/2}, \quad (D)$$

denn (D) entartet für $[N_2O] \gg [H_2]$ in (C), und für $[N_2O] = [H_2]$ und $[N_2O] \ll [H_2]$ in (B). Genaueres über die Konstanten B und C im Nenner läßt sich wegen der starken Streuung der Messwerte nicht aussagen, doch sind sie ungefähr gleich groß, da (D) durch bloße Änderung von $[H_2]$ und $[N_2O]$ innerhalb unseres Meßbereiches in (B) und auch in (C) entarten kann.

Eine Aktivierungsenergie wurde, wie erwähnt, nicht gemessen.

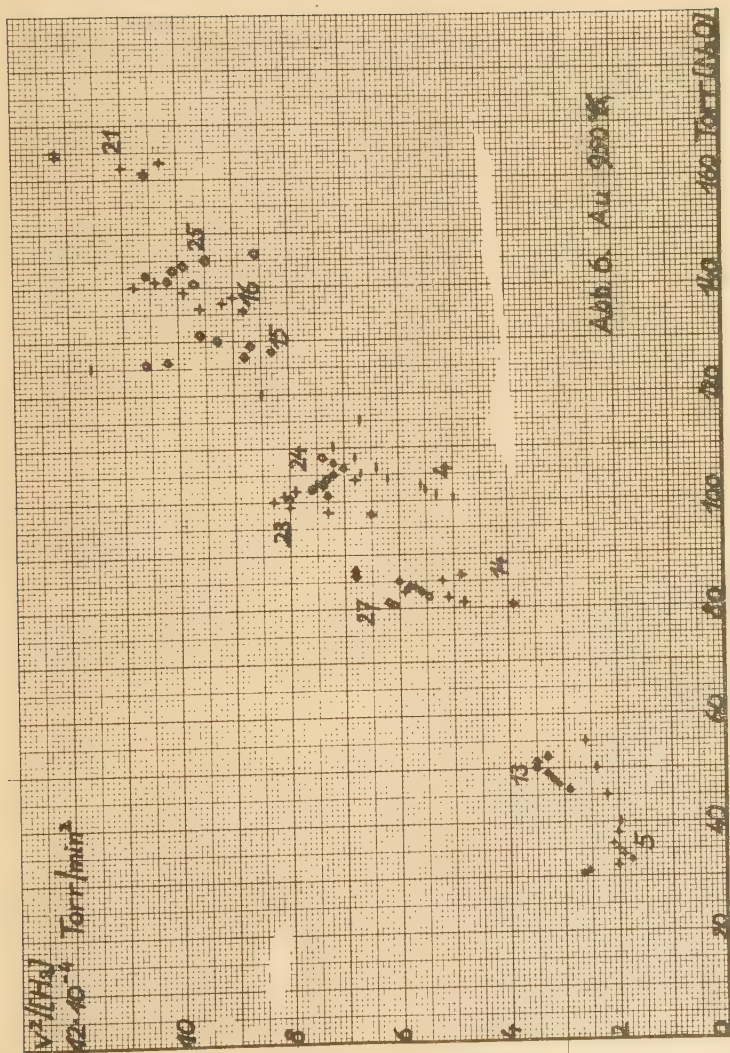


Abb. 6. Au 950°C

3.2. Messungen an 20Pt/80Au.

An 20Pt/80Au ergab sich unabhängig von allen anderen Bedingungen nullte Ordnung nach Wasserstoff und erste Ordnung nach Stickoxydul (Abb. 7 und 8):

$$v = k[N_2O] \quad . \quad (E)$$

Bei Temperaturen um 1000 °K trat bei abnehmendem H₂-Druck eine plötzliche Verlangsamung der Reaktion ein. Danach, und auch bei noch höheren Temperaturen, verlief die Reaktion mit der Geschwindigkeit, die der bloßen Zersetzung des Stickoxyduls



entspricht unter anschliessender schneller Abreaktion des entstandenen Sauerstoffs mit Wasserstoff. Auch diese zwei Reaktionsgeschwindigkeiten wurden gemessen. Sie folgten ebenfalls Gleichung (E), Sauerstoff- oder Stickoxydul-Hemmung trat nicht auf. Hier ist offensichtlich eine völlige Veränderung der Oberfläche unter Bildung eines Oberflächenoxyds eingetreten, wie sie Cassel und Glückauf (4) an reinem Platin auch finden.

Die Aktivierungsenergien wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten bestimmt. Die Meßdaten sind in Tab. 1 angegeben, die Auswertung in Abb. 9. Dabei bedeuten k_a und k_b die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bei tiefen bzw. hohen Temperaturen und k_c die der N₂O-Zersetzung bei Abwesenheit von Wasserstoff. Da die Geschwindigkeit als Druckabnahme bzw. -zunahme gemessen wurde, ist k_b doppelt so groß wie k_c (der empirische Faktor ist 2,8).

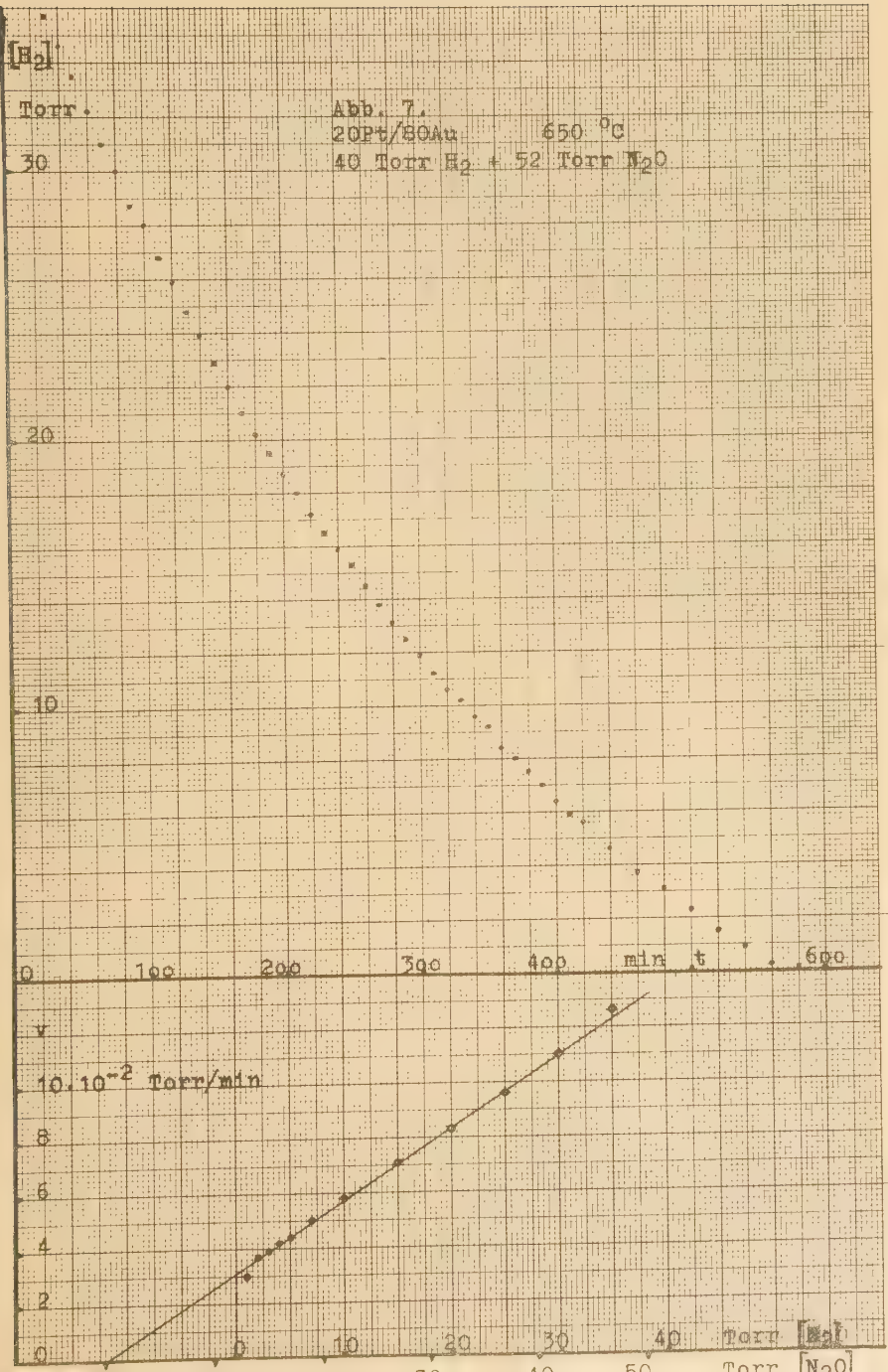


Tabelle 1.

T 1000/T	^o K	715	802	889	976	1063	1150	1237
		1,40	1,25	1,12	1,02	0,94	0,87	0,81
$10^3 k_a \text{ min}^{-1}$		0,97	1,58	2,3	3,3			
$\lg k_a + 6$		2,99	3,20	3,36	3,52			
$10^3 k_b \text{ min}^{-1}$						1,6	3,5	8,0
$\lg k_b + 6$						3,20	3,54	3,90
$10^3 k_c \text{ min}^{-1}$		0,003			0,22	0,55	1,5	2,75
$\lg k_c + 6$		0,48			2,34	2,74	3,18	3,44

Aus den Gleichungen der drei Arrhenius-Geraden ergeben sich die Aktivierungsenergien:

$$\lg k_a = -1,04 - \frac{1400}{T} \quad , \quad (F)$$

$$\lg k_b = 1,96 - \frac{5040}{T} \quad , \quad (G)$$

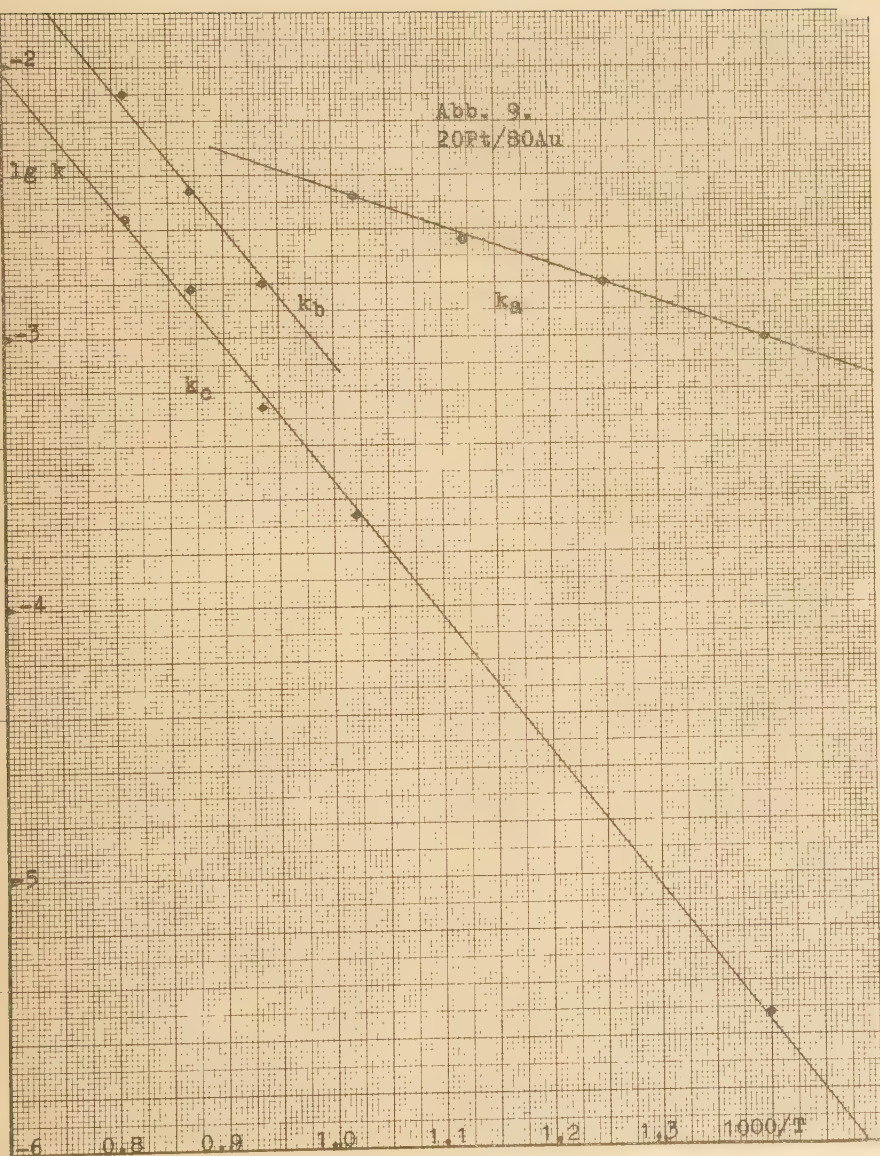
$$\lg k_c = 1,51 - \frac{5040}{T} \quad , \quad (H)$$

$$q_a = \frac{1400 \cdot R}{0,434} = 6,4 \pm 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \quad ,$$

$$q_b = \frac{5040 \cdot R}{0,434} = 23,0 \pm 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \quad .$$

3.3. Messungen an 95Pt/5Au .

Die Messungen an 95Pt/5Au zeigten bis in Einzelheiten weitgehende Übereinstimmung mit denen an Gold. Auch hier brannten die Drähte oft in wasserstoffreicher Atmosphäre durch, da der Akkommodationskoeffizient für Wasserstoff



mit steigender Temperatur stark fällt, doch war der Effekt nicht so ausgeprägt, weil der Widerstand und damit die erzeugte Wärmemenge nicht mehr proportional der Temperatur wächst, und es konnte auch unter Wasserstoffüberschuss gemessen werden, obgleich hier die Kurven etwas unruhiger wurden. Im ganzen waren aber die Reaktionskurven glatter als bei Gold und ihre charakteristischen Eigenschaften gut reproduzierbar, obwohl die Gesamtaktivität der Drähte sehr schnell abnahm.

Bei stöchiometrischer Zusammensetzung 1:1 ergab sich erste Ordnung nach N_2O oder H_2 (Abb. 10 und 11):

$$v = k[N_2O] = k[H_2] \quad . \quad (J)$$

Bei N_2O -Überschuß war die Ordnung nach Wasserstoff im wesentlichen $1/2$. Während aber bei Gold die Abweichungen der $v^2[H_2]^{-1}$ -Werte von der Konstanz unsystematisch waren und keine Deutung zuließen, zeigten sie hier regelmäßige Formen, besonders ausgeprägt bei Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung 1:1, wo die halbe in die erste Ordnung übergeht. Abb. 12-14 geben die Verhältnisse an einem charakteristischen Versuch wieder. Abb. 12 zeigt $[H_2]$ gegen t , Abb. 13 $v^2[H_2]^{-1}$ gegen $[H_2]$, Abb. 14 schließlich $[N_2O]^2[H_2]v^{-2}$ gegen $[H_2]$. Die $v^2[H_2]^{-1}$ -Werte fallen zu Beginn der Reaktion etwas, da ja $[N_2O]$ abnimmt, doch steigen sie kurz vor Schluß wieder an. Durch Auftragen von $[N_2O]^2[H_2]v^{-2}$ gegen $[H_2]$ lassen sich diese Kurven aber stets in Geraden überführen. Diese Geraden schneiden die Druckachse zwischen dem Nullpunkt der $[H_2]$ - und dem der $[N_2O]$ -Skala:

$$[N_2O]^2[H_2]v^{-2} = A'(B[H_2] + C[N_2O])$$

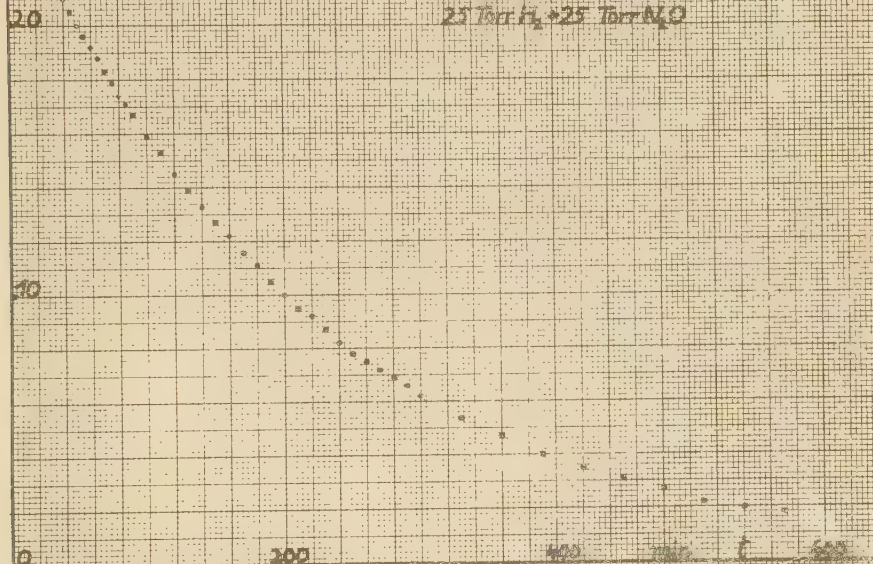
$[N_2O] - [H_2]$

Torr

Ann. 10

95 Pt 15 Au 625 °C

25 Torr H_2 + 25 Torr N_2O



$10 \cdot 10^{-2}$ Torr/min

v

8

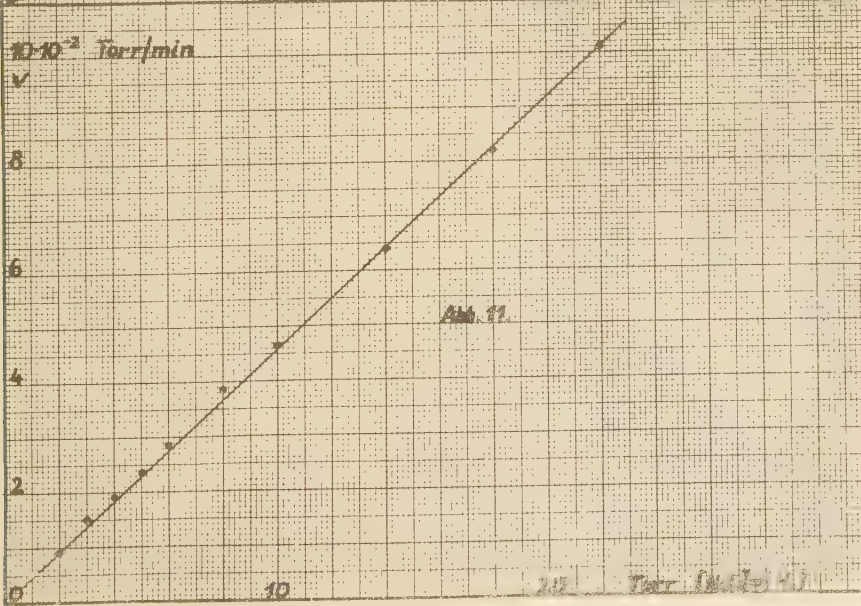
6

4

2

0

Ann. 11



25 Torr (H_2 + N_2O)

60 Torr

[η]

50

40

30

20

10

0

Abb. 12.

95Pt/5Au 695 °C

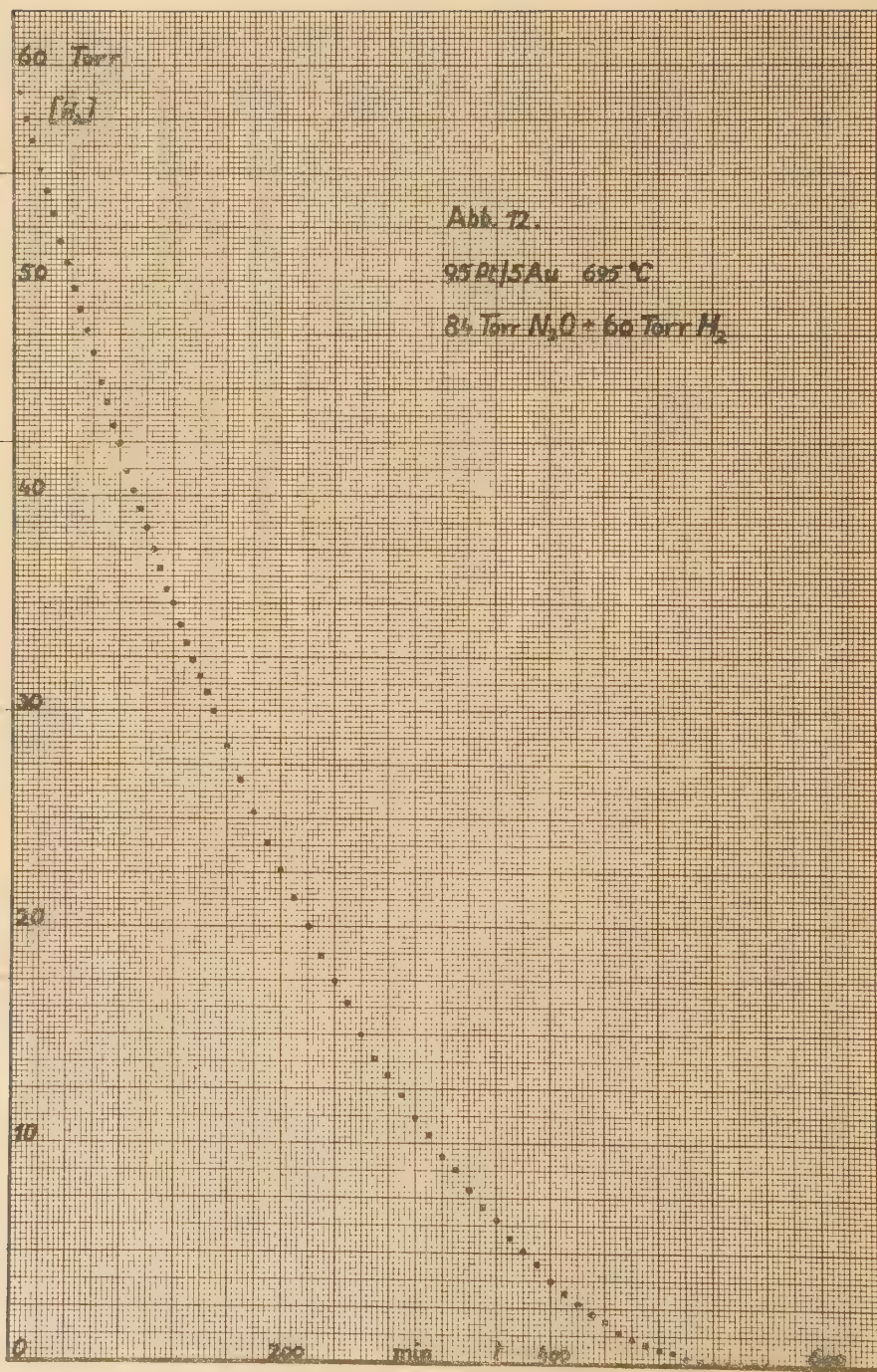
84 Torr N_2O + 60 Torr H_2

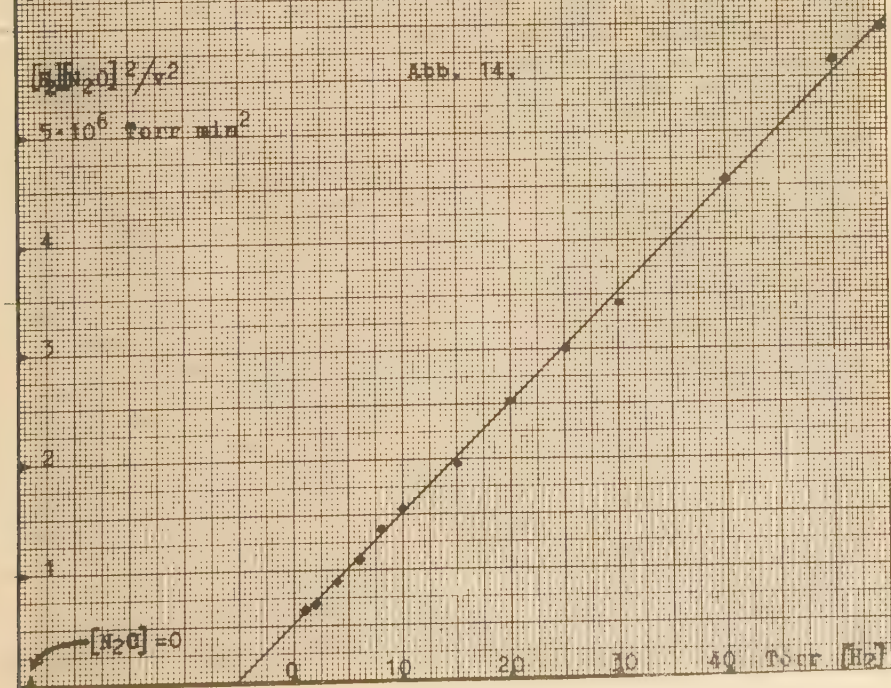
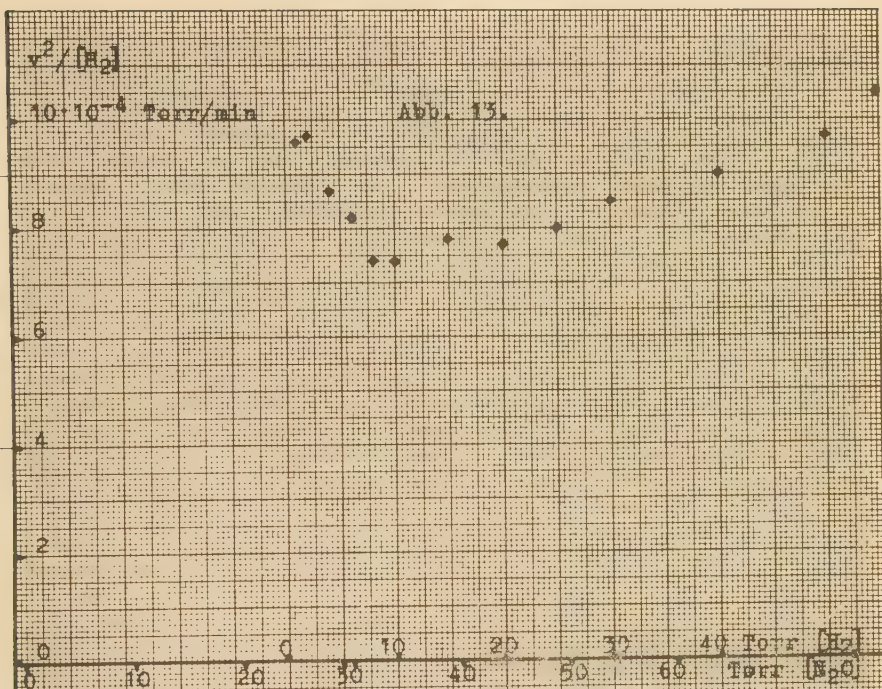
200

min

400

600





$$\text{oder} \quad v = A [N_2O] \left(\frac{[H_2]}{B[H_2] + C[N_2O]} \right)^{1/2} \quad (K)$$

Das Verhältnis B:C liegt in der Nähe von 4:1. Für $[H_2] = [N_2O]$ geht (K) in (J) über. Gleichung (K) hat dieselbe Form wie Gleichung (D).

Dasselbe Verfahren führt bei Wasserstoffüberschuß zum Ziel (Abb. 15-17), doch biegen die Geraden $[N_2O]^2 [H_2] v^{-2}$ gegen $[N_2O]$ gegen Ende nach unten ab, meist schon früher als in Abb. 17, d.h. v wird gegen Ende der Reaktion größer als Gleichung (K) entspricht. Das Verhältnis B:C ist wegen des unruhigen Verlaufes zu Ende der Reaktion schlecht zu bestimmen, liegt aber bei H_2 -Überschuß meist unter 1.

Für stöchiometrische Zusammensetzung 1:1 wurde die scheinbare Gesamtaktivierungsenergie im Bereich von 550 bis 950°C gemessen. Der Wert, dem aber, wie wir sehen werden, keine Bedeutung zukommt, betrug 7 kcal/Mol.

3.4. Messungen an Platin.

An Platin folgt die Reaktion der Gleichung

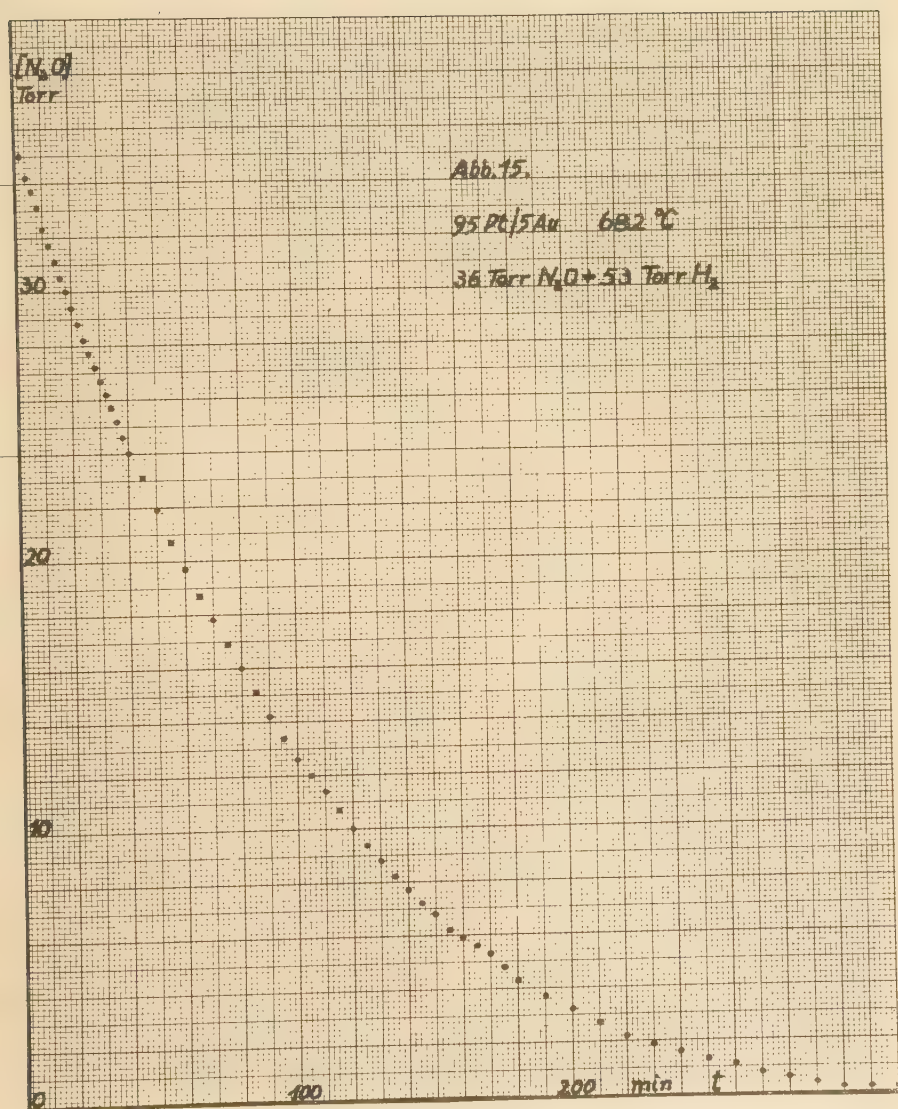
$$v = \frac{k[N_2O]}{1 + b[H_2]} \quad (L)$$

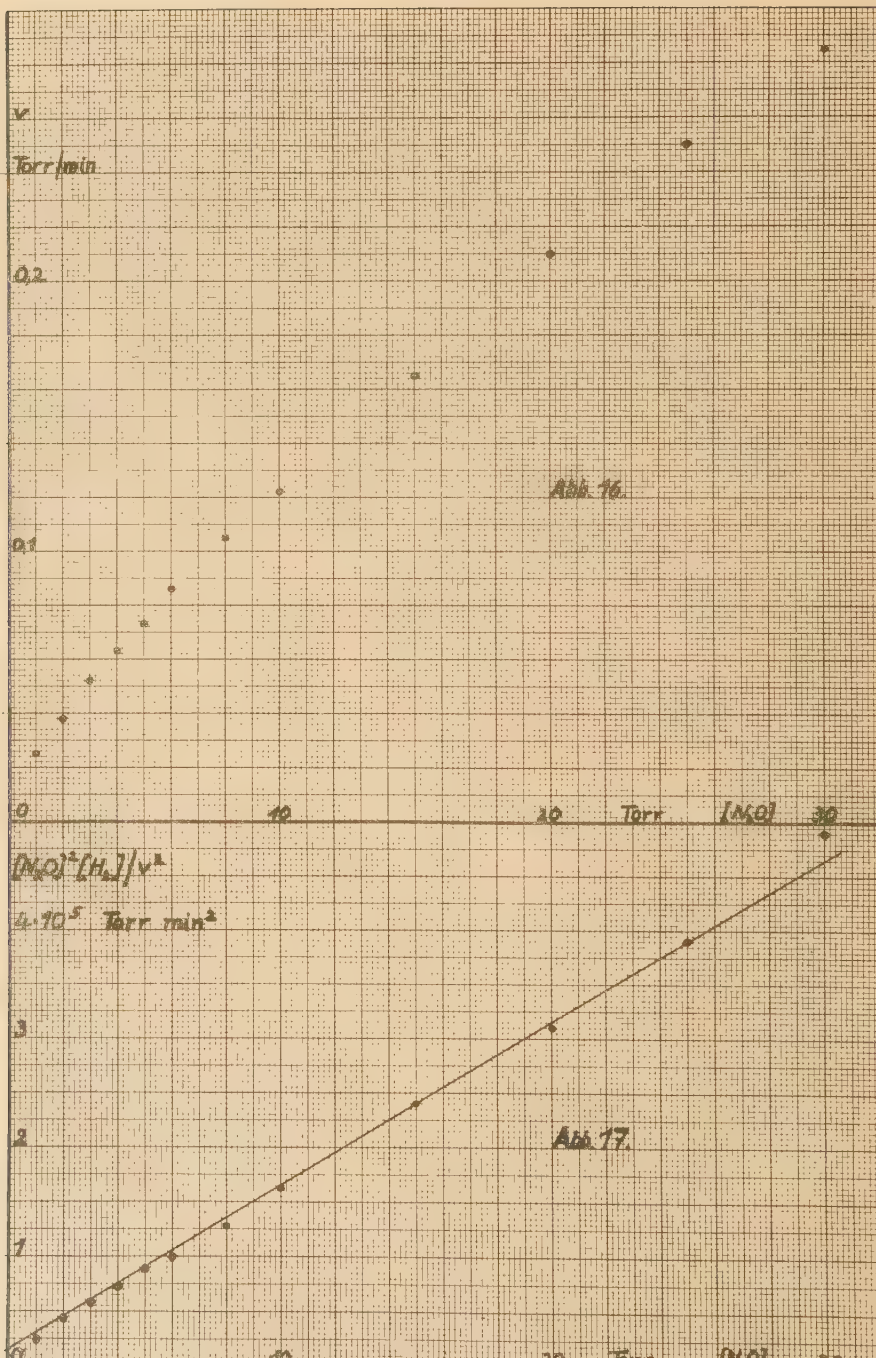
Daher war es schwierig, unter N_2O -Überschuß zu messen, da dann kleine örtliche Überhitzungen wegen der Verringerung der Wasserstoffhemmung leicht anschwellen und der Draht durchbrennt.

Die Messungen wurden ausgewertet, indem $[N_2O] v^{-1}$ gegen $[N_2O]$ aufgetragen wurde:

$$\frac{[N_2O]}{v} = \frac{1}{k} + \frac{b}{k} [H_2] = \frac{1}{k} + \frac{b}{k} ([N_2O] + \Delta) \quad (M)$$

Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung wurden b und k bestimmt. Hierzu muß $\Delta = H_2 - N_2O$ genau bekannt sein. Δ wurde daher jedesmal nach der Reaktion gemessen, indem





N₂O

Abb. 18.

Platin 623 °C

20 Torr

31,6 Torr H₂ + 31,2 Torr N₂O

30

0

10

20

min

30

N₂O / v

20 min

Abb. 19.

10

$$N_2O / v = 2,4 + 0,82 N_2O$$

$$= 2,07 + 0,82 H_2$$

$$= (1/k) + (b/k) H_2$$

$$k = 0,48/min$$

$$b = 0,39/Torr$$

20

Torr

N₂O

30

zum Rest Wasserstoff etwas überschüssiges Stickoxydul eingelassen und die nach der Abreaktion aufgetretene Druckdifferenz gemessen wurde. Ein Beispiel zeigen Abb. 18, 19.

Während die einzelnen Reaktionen meist sehr genau der Gleichung (L) folgten, war bei tiefen Temperaturen die Reproduzierbarkeit der Konstanten b und k höchst mangelhaft. Erst oberhalb 600 °K konnten nach Ausglühen im Vakuum ziemlich gleichbleibende Werte erhalten werden. Im Bereich von 600 - 700 °K wurden dann die Aktivierungsenergie und die Adsorptionswärme bestimmt. Die Daten gibt Tabelle 2, die Auswertung Abb. 20.

Tabelle 2.

T °K 1000/T	586	598	617	631	662	665	669	684
	1,706	1,670	1,623	1,585	1,510	1,504	1,495	1,461
b Torr ⁻¹	0,86	0,625	0,370	0,286	0,143	0,137	0,099	0,067
lg b +2	1,934	1,796	1,568	1,456	1,156	1,137	0,996	0,826
k min ⁻¹	0,278	0,338	0,37	0,40	0,42	0,39	0,43	0,375
lg k +1	0,444	0,529	0,568	0,602	0,623	0,592	0,634	0,574

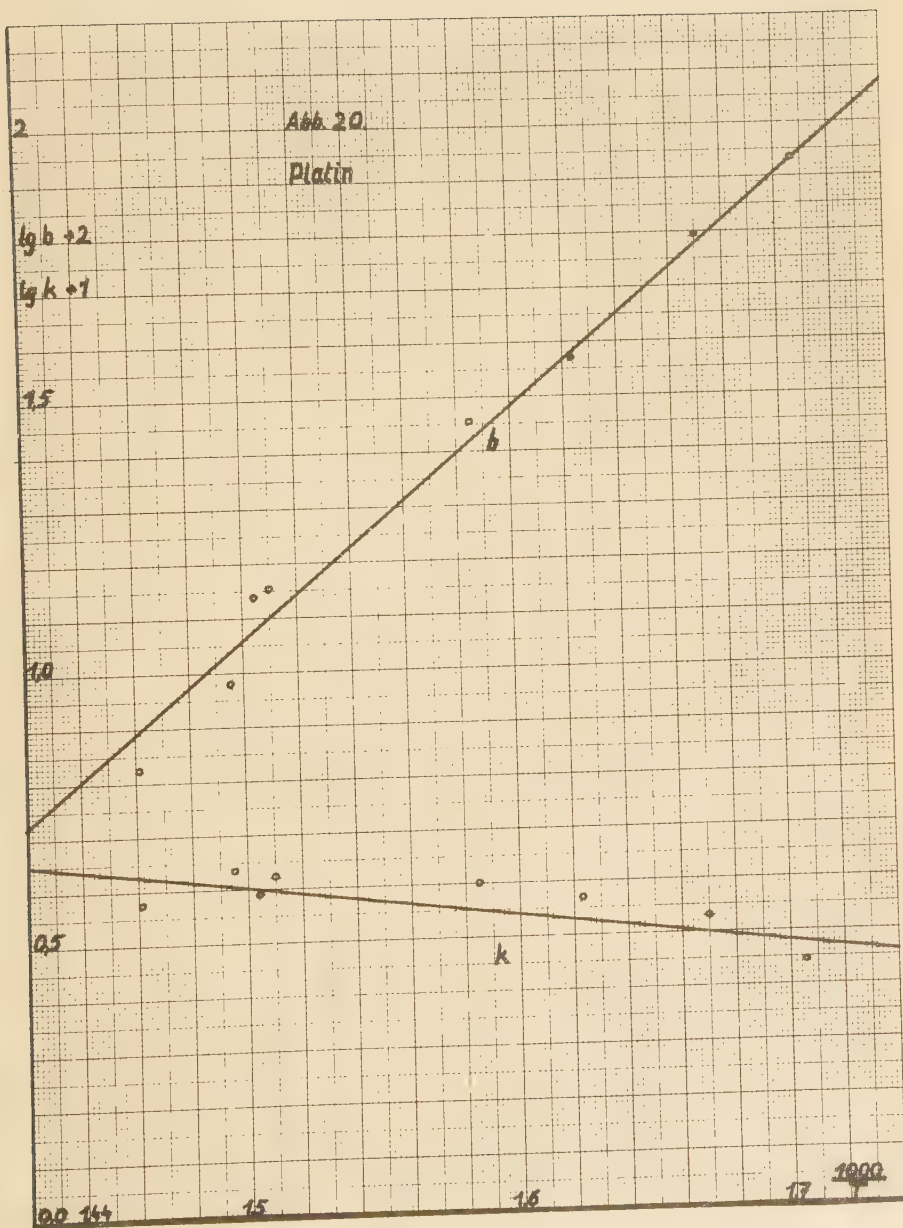
Aus den Gleichungen der Arrhenius-Geraden ergeben sich die Aktivierungsenergie und die Adsorptionswärme:

$$\lg b = -7,3 + \frac{4250}{T} \quad , \quad (1)$$

$$\lg k = 0,46 + \frac{575}{T} \quad , \quad (2)$$

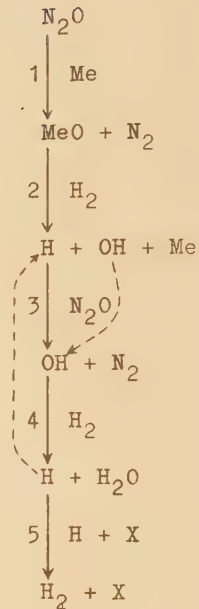
$$\lambda_{H_2} = \frac{4250 \cdot R}{0,434} = 19,4 \pm 2 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \quad ,$$

$$q = \frac{575 \cdot R}{0,434} = 2,6 \pm 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \quad .$$



4. Der Reaktionsmechanismus.

Versucht man die verschiedenen kinetischen Ergebnisse (D,E,K,L) zusammenzufassen und als Sonderfälle eines gemeinsamen Reaktionsmechanismus zu betrachten, so gelangt man im einfachsten Fall zu nebenstehendem Schema mit Raumketten, die am Katalysator gestartet werden. Hierbei bedeuten: Me einen freien Platz am Katalysator, MeO adsorbierten Sauerstoff und X den Dreierstoßpartner für die Rekombination der Kettenträger. Der Mechanismus stimmt, abgesehen von den Startreaktionen, in allen Einzelheiten mit dem von Melville (7) für die homogen thermische und die Photoreaktion gefundenen überein, den auch Taylor und Zwiebel (8) bestätigen.



Die Anwendung des Bodensteinschen Prinzips ergibt folgende Gleichungen (θ_A : von A bedeckte Katalysatorfläche, k_n und v_n : Reaktionskonstante und Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion n des Schemas) :

$$\frac{d\theta_0}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}](1 - \theta_{\text{H}_2} - \theta_0) - k_2[\text{H}_2]\theta_0 = 0, (P)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{H}_2]\theta_0 - k_3[\text{H}][\text{N}_2\text{O}] + k_4[\text{OH}][\text{H}_2] - 2k_5[\text{H}]^2[\text{X}] = 0, (Q)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{H}_2]\theta_0 + k_3[\text{H}][\text{N}_2\text{O}] - k_4[\text{OH}][\text{H}_2] = 0, (R)$$

Aus (Q) und (R) ergibt sich durch Addition

$$k_2[\text{H}_2]\theta_0 - k_5[\text{H}]^2[\text{X}] = 0 \quad (S)$$

und, wenn man für lange Ketten v_5 gegen v_4 und v_3 vernachlässigt, durch Subtraktion

$$k_3 [H] [N_2O] - k_4 [OH] [H_2] = 0$$

$$\text{oder} \quad [OH] = \frac{k_3 [N_2O]}{k_4 [H_2]} \cdot [H] \quad . \quad (T)$$

(P) und (S) ergeben die Zwischenstoffkonzentrationen

$$\theta_0 = \frac{k_1 [N_2O] (1 - \theta_{H_2})}{k_1 [N_2O] + k_2 [H_2]} ,$$

$$[H]^2 = \frac{k_2 [H_2] \theta_0}{k_5 [X]} = \frac{k_1 k_2 [N_2O] [H_2] (1 - \theta_{H_2})}{k_5 [X] (k_1 [N_2O] + k_2 [H_2])} .$$

Schließlich erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\begin{aligned} - \frac{d[N_2O]}{dt} &= v_1 + v_3 = v_2 + v_3 = k_2 [H_2] \theta_0 + k_3 [H] [N_2O] = \\ &= \frac{k_1 k_2 [N_2O] [H_2] (1 - \theta_{H_2})}{k_1 [N_2O] + k_2 [H_2]} + k_3 [N_2O] \left(\frac{k_1 k_2 [N_2O] [H_2] (1 - \theta_{H_2})}{k_5 [X] (k_1 [N_2O] + k_2 [H_2])} \right)^{1/2} . \quad (U) \end{aligned}$$

Hierin gibt der erste Term $v_1 = v_2$ den Verbrauch an N_2O bei der Startreaktion am Katalysator wieder, der zweite v_3 den Verbrauch bei der Kettenreaktion in der Gasphase. Aus dieser Gesamtgleichung gehen die einzelnen Gleichungen durch Entartung hervor.

4.1. der Mechanismus an Gold.

Die ermittelte Gleichung lautete ungefähr

$$- \frac{d[N_2O]}{dt} = A [N_2O] \left(\frac{[H_2]}{B [H_2] + C [N_2O]} \right)^{1/2} . \quad (D)$$

Es tritt nur der Kettenterm auf, wir haben also lange Ketten: $v_3 \quad v_2$. Wasserstoffhemmung tritt nicht ein: $\Theta_{H_2} \ll 1$. Da Stickstoffzusatz keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, kommen als Stoßpartner X nur H_2 und N_2O in Frage. Dann stehen im Nenner von (U) zwei gleichartige Klammern: $(k_1[N_2O] + k_2[H_2])$ und $k_5(a[H_2] + b[N_2O])$, wobei a und b effektive Stoßquerschnitte sind. Eine dieser beiden Klammern entartet zu $K[N_2O]$, so daß sie mit dem $[N_2O]$ im Zähler wegfällt. Der Vergleich mit den Ergebnissen an 95Pt/5Au spricht dafür, daß dies die erste Klammer ist: $k_1 \gg k_2$ (s. 4.3.). Dann erhalten wir mit den Reaktionskonstanten des Schemas die entartete Gleichung:

$$v = k_3[N_2O] \left(\frac{k_2[H_2]}{k_5(a[H_2] + b[N_2O])} \right)^{1/2}.$$

4.2. Der Mechanismus an 20Pt/80Au.

Die ermittelte Gleichung lautete

$$v = k[N_2O]. \quad (E)$$

Hier ist nur der Startterm zu finden, Reaktion 2 führt direkt zu H_2O : $v_2 \gg v_3$. Wasserstoffhemmung tritt nicht ein: $\Theta_{H_2} \ll 1$. Der Nenner hebt sich gegen das $[H_2]$ des Zählers weg: $k_2 \gg k_1$. Die Gleichung lautet also neu:

$$v = k_1[N_2O].$$

Die gemessene Aktivierungsenergie bezieht sich also nur auf Reaktion 1. Sie ist eine scheinbare q_s , die außer der wahren q_w noch die Adsorptionswärme λ_{N_2O} enthält:

$$q_{s1} = q_{w1} - \lambda_{N_2O}.$$

4.3. Der Mechanismus an 95Pt/5Au .

Die ermittelte Gleichung lautete

$$v = A[N_2O] \left(\frac{[H_2]}{B[H_2] + C[N_2O]} \right)^{1/2} \quad (K)$$

Wir haben wieder die gleiche Formel wie bei reinem Gold, nur ist hier das Verhältnis B:C, das bei Gold nicht genau ermittelt werden konnte, bekannt. Es liegt zwischen 4 und 1/4. Es ergeben sich wie bei Gold die Bedingungen $v_3 \gg v_2$, $\theta_{H_2} \ll 1$, und es fragt sich nun, ob der Nenner ($B[H_2] + C[N_2O]$) in (K) der Klammer ($k_1[N_2O] + k_2[H_2]$) oder dem $k_5[X] = k_5(a[H_2] + b[N_2O])$ in (U) entspricht (mit den effektiven Stoßquerschnitten a und b).

Auch an Gold liegt B:C wie hier in der Nähe von 1, da sonst Gleichung (D) nicht innerhalb der angewandten Drucke nur durch Verschieben des Verhältnisses $[N_2O]:[H_2]$ in (B) und auch in (C) entarten kann. Es ist unwahrscheinlich, daß an beiden sehr verschiedenen Metallen zufällig $k_1 \approx k_2$ ist, während a und b als Konstanten der Gasphasenreaktion unabhängig vom Katalysator sind. Außerdem gälte für $k_1 \approx k_2$ dann $a \ll b$, damit (U) in (K) übergeht, und es würde

$$\frac{v_2}{v_3} = \left(\frac{k_5 b k_1 k_2 [N_2O] [H_2] (1 - \theta_{H_2})}{k_3^2 [N_2O] (k_1 [N_2O] + k_2 [H_2])} \right)^{1/2} \ll 1 \quad .$$

Dies kann aber beim Übergang zu Platin oder 20Pt/80Au nur durch gleichzeitige Vergrößerung von k_1 und k_2 in $v_2/v_3 \gg 1$ verwandelt werden, denn b, k_3 und k_5 sind unabhängig vom Katalysator. Es ist wiederum unwahrscheinlich, daß k_1 und k_2 , die Konstanten einer Akzeptor- und einer Donatorreaktion, sich immer im gleichen Sinne um einige Zehnerpotenzen ändern. Wir können also, wie bereits in 4.1. angedeutet, den Nenner ($B[H_2] + C[N_2O]$) in (K) dem Faktor $k_5[X]$ zuordnen und als $k_5(a[H_2] + b[N_2O])$ schreiben.

Dann ergibt sich als letzte Bedingung $k_1 \gg k_2$, und die umgeschriebene Gleichung ist dieselbe wie in 4.1.

Das Abbiegen der Geraden $[N_2O]^2[H_2]v^{-2}$ gegen $[N_2O]$ am Ende der Reaktion (s.S. 18) blieb ungeklärt. Es hängt wahrscheinlich zusammen mit der starken Änderung des Gesamttakkommodationskoeffizienten des Mischgases beim Verschwinden des Stickoxyduls, mit der eine Temperaturänderung in der direkten Umgebung des Drahtes einhergeht.

Die Messung einer Aktivierungsenergie ist bei diesen Umständen natürlich bedeutungslos, da nur k_2 sich auf eine Reaktion bezieht, die am Katalysator bei der gemessenen Temperatur verläuft, während k_3 und k_5 Reaktionen in der Gasphase beschreiben, deren Temperatur inhomogen ist und die Erhöhung der Drahttemperatur nur teilweise mitmacht.

4.4. Der Mechanismus an Platin.

Die ermittelte Gleichung lautete

$$v = \frac{k [N_2O]}{1 + b[H_2]} \quad (L)$$

Hier zeigt sich wieder nur der Startterm mit den Bedingungen $v_2 \gg v_3$, $k_2 \gg k_1$, $1 - \theta_{H_2} = \frac{1}{1 + b[H_2]}$, d.h. H_2 ist mittelstark, N_2O schwach adsorbiert, und die Reaktion führt ohne Ausbildung von Ketten direkt bei Schritt 2 zu Wasser. Die umgeschriebene Gleichung heißt also

$$v = \frac{k_1 [N_2O]}{1 + b[H_2]}$$

Die gemessene scheinbare Aktivierungsenergie

$$q_{s1} = q_{w1} - \lambda_{N_2O} = 2,6 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$$

bezieht sich also wie in 4.2. nur auf Reaktion 1.

$$\lambda_{H_2} = 19,4 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$$

ist die Adsorptionswärme des Wasserstoffs.

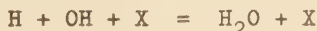
4.5. Allgemeines zum Reaktionsmechanismus.

Ein Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeiten, die Melville (7) für die homogen thermische Reaktion fand, zeigt, daß unsere Reaktionen in allen Fällen echte Katalysen sind. Sie verlaufen etwa so schnell wie eine homogene Reaktion, falls $1/10$ des Gesamtvolumens auf voller Drahttemperatur wäre.

Der Mechanismus läßt sich völlig analog für eine Kettenreaktion in der Adsorptionsschicht formulieren, doch fällt dann der Faktor $[X]$ im Nenner von (U) weg, was zu Widersprüchen mit dem Experiment führt. Die Gesamtordnung des Kettenterms wäre dann stets um $1/2$ zu groß. Zum Beispiel müßte Gleichung (J) lauten

$$v = k[N_2O]^{3/2} = k[H_2]^{3/2} .$$

Ein Kettenabbruch nach



ist mit den Ergebnissen nicht vereinbar, da wegen (T) sonst (S) lauten müßte

$$k_2[H_2]\theta_0 - \left(k_5 + k_6 \frac{k_3[N_2O]}{k_4[H_2]}\right)[H]^2[X] = 0 .$$

Dies ergäbe für den Kettenterm in (U) :

$$v_3 = k_3[N_2O] \left(\frac{k_1 k_2 [N_2O] [H_2] (1 - \theta_{H_2})}{\left(k_5 + k_6 \frac{k_3[N_2O]}{k_4[H_2]}\right) [X] (k_1 [N_2O] + k_2 [H_2])} \right)^{1/2} .$$

Dann müßte bei N_2O -Überschuß zum Schluß wegen $[N_2O] \gg [H_2]$ eine erste Ordnung nach H_2 auftreten. Denselben Schluß zieht Melville (7) für die thermische Reaktion und erklärt ihn mit der Vermutung, daß $k_3/k_4 \ll 1$ ist. Dies beides läßt den Raumkettenmechanismus gesichert erscheinen.

Nach den vorliegenden Daten ist nicht zu entscheiden, in welcher Form der Wasserstoff in Reaktion 2 eingeht. Wenn molekular adsorbierter Wasserstoff reagiert, steht in (U) immer Θ_{H_2} statt $[H_2]$. Im einzigen Fall, wo stärkere Adsorption festgestellt wurde (Platin), hebt sich dies wegen $k_2 \gg k_1$ heraus. Sonst ist aber $\Theta_{H_2} = b[H_2]$, und die Gleichungen werden identisch. In den Fällen mit $k_2 \gg k_1$ könnte auch atomar adsorbierter Wasserstoff reagieren, ohne daß dies in den Formeln merkbar würde.

Ebenso muß die Frage offen bleiben, welche Schritte Reaktion 1 umfaßt. Die Formeln bleiben gleich, wenn man hier nur Adsorption von N_2O annimmt und den Stickstoff erst bei Schritt 2 freisetzen läßt. Da Schritt 1 aber in (E) und (L) geschwindigkeitsbestimmend wird und außerdem kaum reversibel ist - sonst müßte im Nenner von (U) immer $(k_1[N_2O] + k_{-1}[N_2] + k_2[H_2])$ stehen -, während Adsorptionsgleichgewichte stets sehr mobil sind, geben wir der benutzten Formulierung den Vorzug.

Schließlich bleibt unentscheidbar, ob Reaktion 2 zu zwei freien Radikalen führt, oder ob das Hydroxyl adsorbiert bleibt und erst durch Reaktion 4 der zweite Kettenträger frei wird.

Die temperaturunabhängigen Faktoren in (F, G, N, O) lassen sich mit den nach Schwab und Drikos (9) theoretisch berechneten vergleichen. $\lg b_0 = -7,3$ (N) entspricht genau dem theoretischen Wert. Für k_0 ergibt sich für unsere Versuchsanordnung

$$k_0 = \frac{\bar{T} \cdot F}{V} \left(\frac{R}{2\pi M T} \right)^{1/2} =$$

$$= \frac{240 \text{ } ^\circ K \cdot 0,5 \text{ cm}^2}{650 \text{ ccm}} \cdot \left(\frac{8,3 \cdot 10^7 \text{ erg/} ^\circ K \cdot \text{Mol}}{6,3 \cdot 44 \text{ g/Mol} \cdot 1000 \text{ } ^\circ K} \right)^{1/2} = 3,5 \text{ sec}^{-1}$$

($\bar{T}$: mittlere Temperatur des Gases; F: Katalysatorfläche;

V: Gefäßvolumen; M: Molgewicht des reagierenden Stoffes, hier N_2O ; R: Gaskonstante). Zum Vergleich folgen die gemessenen Werte (von Minuten auf Sekunden umgerechnet):

$$20Pt/80Au: k_{oa} = 10^{-1,04-1,78} = 0,0015 \text{ sec}^{-1}, \quad \text{aus (F)}$$

$$20Pt/80Au: k_{ob} = 10^{1,96-1,78} = 1,5 \text{ sec}^{-1}, \quad \text{aus (G)}$$

$$\text{Platin: } k_o = 10^{0,46-1,78} = 0,048 \text{ sec}^{-1}. \quad \text{aus (O)}$$

Den theoretischen Wert erreicht also nur die Hochtemperaturreaktion an 20Pt/80Au an der mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche. An den metallischen Oberflächen ist offenbar hier nur ein kleiner Teil voll wirksam.

5. Diskussion.

5.1. Zusammenhang zwischen Aktivität und Bandstruktur.

Tabelle 3.

Au	$\theta_{H_2} \ll 1$	$k_1 \gg k_2$	$v_2 \ll v_3$	
20Pt/80Au	$\theta_{H_2} \ll 1$	$k_1 \ll k_2$	$v_2 \gg v_3$	$q_{s1} = 6,4 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$
95Pt/ 5Au	$\theta_{H_2} \ll 1$	$k_1 \gg k_2$	$v_2 \ll v_3$	
Pt	$0.. \theta_{H_2} .. 1$	$k_1 \ll k_2$	$v_2 \gg v_3$	$q_{s1} = 2,6 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$

Die Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 3 zeigt für Platin mittelstarke Hemmung durch H_2 -Adsorption, die beim Auffüllen der d-Lücken durch Zulegieren von Gold sehr schnell schwach wird oder ganz verschwindet. Dieses Verhalten ist mit dem bekannten Donatorverhalten des Wasserstoffs in Einklang. Zwar berechnet Wohlfarth (10) eine d-Lückenzahl von etwa 0,2, so daß erst bei 80Pt/20Au das d-Band ganz gefüllt wäre, doch kann auch eine geringe Erhöhung der Fermi-Kante die Adsorption des Wasserstoffs in der Konkurrenz mit Sauerstoff verhindern.

Im Gegensatz hierzu zeigt die Reaktion 2 des Wasserstoffs mit adsorbiertem Sauerstoff, die am Platin sehr schnell verläuft, durch Zulegieren von 5% Gold dann unterbunden wird, bei 20Pt/80Au noch einmal eine sehr hohe Geschwindigkeit, um bei reinem Gold wieder zu verschwinden. Es erscheint richtig, die Veränderungen im Verhältnis der Reaktionskonstanten im wesentlichen auf Änderungen von k_2 zurückzuführen, da k_1 bei Erhöhung der Elektronenkonzentration von Pt nach 20Pt/80Au etwas fällt, während k_1/k_2 von Pt nach Au hin stark steigt. Außerdem kommen dabei von selbst die richtigen Verhältnisse von $v_2:v_3$ heraus, nicht aber bei alleiniger Änderung von k_1 .

Es ergibt sich also folgendes Bild: Das N_2O als Akzeptor wird in allen Fällen etwa gleich stark durch die Leitungselektronen adsorbiert und zersetzt (Reaktion 1). Reaktion 2 aber ändert ihren Typ stark: Platin und 20Pt/80Au stehen in starker Wechselwirkung mit dem gasförmigen Wasserstoff und aktivieren ihn so, daß er sofort mit dem adsorbierten Sauerstoff zu Wasser abreagiert. Dagegen können 95Pt/5Au und Gold Wasserstoff nicht adsorbieren, so daß er aus der Gasphase reagieren muß, wobei sich mangels Adsorptionsmöglichkeiten Raumketten ausbilden, während adsorbierter Wasserstoff direkt zu Wasser führt. In welcher Form der Wasserstoff adsorbiert und reaktionsfähig gemacht wird, läßt sich mit unseren Messungen nicht entscheiden.

Dieses Bild wird gestützt durch den kleinen Akkommodationskoeffizienten der zwei letztgenannten Metalle für Wasserstoff und durch ein andersartiges Argument aus den Untersuchungen von Kalhammer (2): Er fand für die Reaktion



Hemmung durch die Donatoren H_2 und NH_3 nur an Platin und 20Pt/80Au. Zwar versucht er wegen der Schwierigkeiten gegenüber dem Bändermodell, dies für 20Pt/80Au mit einer konkurrierenden Reaktion des adsorbierten Sauerstoffs mit

Stickstoff zu N_2O zu erklären, doch dürfte dieser Schritt energetisch sehr ungünstig liegen; er wurde auch sonst nie beobachtet. Außerdem erklärt er nicht die Wasserstoffhemmung.

Es muß also für 20Pt/80Au eine Möglichkeit zur Wasserstoffaktivierung postuliert werden, obwohl hier die d-Lücken längst aufgefüllt sein müssten. Es wäre denkbar, daß "lokalisierte" d-Funktionen der im Gitter weitgehend isolierten Pt-Atome eine Rolle spielen, die Coles (11) bei Ni-Cu-Legierungen bis herunter zu 5% Nickel findet und die von Friedel (12) und Jones (13) theoretisch behandelt wurden. Das magnetische Verhalten des Systems Pt-Au zeigt, daß dieses sich im Gegensatz zu Pd-Ag (11) analog Ni-Cu verhält: Der Diamagnetismus des Goldes nimmt schon beim Zulegieren kleinster Mengen Platins ab (14).

Diese Deutung gäbe eine neue Möglichkeit für "Adsorption an getrennten Bezirken". Sie wäre die primitivste Erklärung für Kalhammers Gleichung

$$v = \frac{k[N_2O][NH_3]}{1 + G[NH_3]}, \quad (20Pt/80Au)$$

und auch unsere Gleichung (E) ergäbe sich als Folge starker Adsorption und Aktivierung ($k_2 \gg k_1$) des Wasserstoffs, der aber bei uns N_2O nicht verdrängt (θ_{H_2} tritt in (E) nicht auf), während er bei Kalhammer durch Verdrängung des Ammoniaks von den Donatorplätzen die Reaktion hemmen könnte.

Allerdings verhalten sich Ni-Cu-Legierungen in katalytischer Hinsicht so, als ob die 0,6 d-Lücken des Nickels einfach durch die s-Elektronen des Kupfers ohne Komplikationen aufgefüllt würden, wobei der Aktivitätssprung jedoch bei 80% Kupfer liegt (15,16). Im Gegensatz zu Ni-Cu hat aber das System Pt-Au eine Mischungslücke, über deren Ursache allerdings nichts bekannt ist. Vielleicht rührt also die Sonderstellung der Legierung 20Pt/80Au, bei der das Gold mit Platin gesättigt ist, auch von diesen bisher unbekannten Ursachen her.

5.2. Ältere Arbeiten.

Hutchison und Hinshelwood (6) haben die Kinetik der Reaktion (A) an Gold nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten untersucht. Ihre Ergebnisse galten seither als der beste Beweis für "Adsorption an getrennten Bezirken" ohne gegenseitige Verdrängung. Unsere Messungen können nicht durch die ihrer Vermutung entsprechende Gleichung

$$v = k \cdot \frac{b_1 [H_2]}{1 + b_1 [H_2]} \cdot \frac{b_2 [N_2O]}{1 + b_2 [N_2O]}$$

widergegeben werden.

Dagegen stimmen Hinshelwoods Ergebnisse an Platin (3) im großen und ganzen mit unseren überein. Er fand

$$v = k \frac{[N_2O]}{[H_2]}$$

(vgl. (L)). Seine scheinbare Aktivierungsenergie $q'_S = 25 \text{ kcal/Mol}$ stimmt mit der ihr entsprechenden aus unseren Messungen $q'_S = q_{S1} + \lambda_{H_2} = 22,8 \text{ kcal/Mol}$ innerhalb der Fehlergrenze überein.

Cassel und Glückauf (4) untersuchten die Reaktion an Platin bei sehr kleinen Drucken und hohen Temperaturen mit großer Genauigkeit. Ihre Gleichung $v = k [N_2O]$ ist ein Sonderfall von (L) für diese Bedingungen.

Dixon und Vance (5) fanden mit einer Strömungsmethode an Platin im selben Temperaturbereich wie wir völlig abweichende Ergebnisse ($v \approx k [N_2O]^1 [H_2]^0$) . Ihre "Konstanten" schwanken allerdings um weit mehr als $\pm 10 \%$.

6. Zusammenfassung.

Die Kinetik der Reaktion



wurde am System Platin-Gold gemessen. Außer den reinen Komponenten dienten die beiden Grenzlegierungen der Mischungslücke als Katalysatoren. Aus der Kinetik wurde auf den Reaktionsmechanismus geschlossen:

Pt und 20Pt/80Au: Adsorption von N_2O , Abspaltung von N_2 , dann Abreaktion des Adsorpts mit aktiviertem Wasserstoff. An Platin hemmt molekular adsorbierter Wasserstoff.

Au und 95Pt/5Au: Adsorption von N_2O , Abspaltung von N_2 , dann Reaktion des Adsorpts mit gasförmigem Wasserstoff unter Ausbildung von Raumketten. Kettenträger sind H- und OH-Radikale, Kettenabbruch erfolgt durch Wiedervereinigung von $2 \text{H} = \text{H}_2$ im Dreierstoß.

Die N_2O -Adsorption erfolgt in allen Fällen als Akzeptorschritt durch die Leitungselektronen. Zur Wasserstoffadsorption werden aber d-Lücken gebraucht. Diese sind nur im Platin genügend vorhanden. Es muß also für 20Pt/80Au eine neue Möglichkeit zur H_2 -Aktivierung postuliert werden, die vielleicht ihre Ursache in "lokalisierten" d-Lücken hat oder in den besonderen, bisher nicht erkannten Verhältnissen, die auch zur Ausbildung einer Mischungslücke im System Platin-Gold führen.

Literaturverzeichnis.

- (1) G.-M. Schwab Angew.Ch. 67 (1955) 433.
- (2) F. Kalhammer Dissertation
Universität München 1957.
- (3) C.N. Hinshelwood Proc.R.Soc.A 106 (1924) 295.
- (4) H. Cassel Z.ph.Ch.B 19 (1932) 47.
E. Glückauf
- (5) J.K. Dixon J.Am.Soc. 57 (1935) 818.
J.E. Vance
- (6) W.K. Hutchison J.Ch.Soc. 1926, 1556.
C.N. Hinshelwood
- (7) H.W. Melville Proc.R.Soc.A 142 (1933) 524;
146 (1934) 737, 760.
- (8) H.A. Taylor J.Ch.Phys. 14 (1946) 539.
N. Zwiebel
- (9) G.-M. Schwab Z.ph.Ch.B 52 (1942) 234.
G. Drikos
- (10) E.P. Wohlfarth Proc.Leeds Phil.Soc. 5 (1949) 89.
- (11) B.R. Coles Proc.Phys.Soc.B 65 (1952) 221.
- (12) J. Friedel Adv.Phys. 3 (1954) 446.
- (13) H. Jones Phil.Mag. 44 (1953) 907.
- (14) C.H. Johansson Ann.Phys. V,5 (1930) 762.
J.O. Linde
- (15) G. Rienäcker Z.anorg.Ch. 242 (1939) 302.
E.A. Bommer
- (16) G. Rienäcker Z.anorg.Ch. 248 (1941) 45.
H. Bade

Lebenslauf.

Ich, Hubert Kneser, wurde am 16. August 1930 in Greifswald als Sohn des Universitätsprofessors Hellmuth Kneser und seiner Ehefrau Hertha, geb. Scheurlen geboren. Die Grundschule besuchte ich von Ostern 1936 bis Juli 1937 in Greifswald und dann bis Juli 1940 in Tübingen. Von September 1940 bis zum Abitur im Juli 1948 besuchte ich die Kepler-Oberschule in Tübingen. Vom WS 1948/49 bis zum SS 1952 studierte ich an der Universität in Tübingen, vom WS 1952/53 bis zum SS 1958 an der Universität in München Naturwissenschaften mit dem Hauptfach Chemie. Das Diplom-Vorexamen legte ich im Juli 1952, das Diplom-Hauptexamen im Februar 1955 ab. Seit November 1955 bin ich mit der Ausführung der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München beschäftigt.

